

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146257

(P2002-146257A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-275210(P2001-275210)

(22)出願日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(31)優先権主張番号 0 9 / 6 6 2 9 5 0

(32)優先日 平成12年9月15日(2000.9.15)

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 398038580

ヒューレット・パッカード・カンパニー
HEWLETT-PACKARD COMPANY

アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ハノーバー・ストリート 3000

(72)発明者 ラリー・エイ・ディアードルフ

アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーパス, ノースイースト・カーステン・ブレイス・1009

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 驚 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された安定性及び耐光堅牢性を有する染料ベースのインクジェット用インク組成物

(57)【要約】

【課題】 改良された安定性及び耐光堅牢性を有する染料ベースのインクジェットインク組成物を提供する。

【解決手段】 共有結合的に付着される少なくとも1つの水可溶化官能基を有する有効量のアゾメチニン染料を含んで成る水性インクジェットインクを開示する。該水可溶化官能基は該アゾメチニン染料に直接付着させることができ及び/又は求電子性カップリング部分を介して該アゾメチニン染料に付着させることができる。アゾメチニン染料又は求電子性カップリング部分から水可溶化官能基を離間するために有機スペーサー基が使用される場合、約1~10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基が好ましい。好ましいアゾメチニン染料はピラゾロンアゾメチニン、ピラゾロトリアゾールアゾメチニン及びそれらの組み合わせであり得る。更には、耐光堅牢性及び安定性を改良するべく、有効量の染料ベースの着色剤及び本質的に水溶性であるスピロインダン添加剤を含んで成る水性インクジェットインクが開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共有結合的に付着される少なくとも1つの水可溶化官能基を有する有効量のアゾメチレン染料を含んでなる水性インクジェットインクであって、前記水可溶化官能基は、前記アゾメチレン染料に直接共有結合的に付着されるか、または求電子性カップリング部分を介して共有結合的に付着されている、水性インクジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改良された安定性及び耐光堅牢性を有する染料ベースのインクジェットインク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータプリンタ技術は、紙を含む多種多様なタイプの媒体に非常に高解像度の画像を転写できるまでに進歩した。1つの特定のタイプの印刷法では、流体インクの小滴がデジタル信号に応答して媒体表面上に配置される。典型的には、流体インクは、印刷装置と媒体表面とを物理的に接触させることなく表面上に配置または噴出される。この一般的技法の範囲内では、インクジェット用インクを印刷表面上に堆積させる特有の方法は、システムごとに異なる。こうした方法としては、連続インク堆積法及びドロップ・オン・デマンドインク堆積法が包含され得る。

【0003】連続印刷システムでは、使用されるインクは、典型的には、メチルエチルケトン及びエタノールなどの溶媒をベースとする。本質的には、連続印刷システムは、プリンタノズルにより吐出及び誘導されるインク滴の流れとして機能する。インク滴は、ノズルに近接した静電帶電装置の支援により追加的に誘導される。インクが所望の印刷表面上で使用されない場合、後で使用するためにインクは再循環される。ドロップ・オン・デマンド印刷システムでは、インクジェットインクは、典型的には、水及びグリコールをベースとする。これらのシステムを用いる場合、本質的には、吐出されるインク滴をすべて使用して印刷画像を形成するように、熱又は圧力波によりインク滴をノズルから噴出させる。

【0004】インクジェット印刷が、様々な媒体表面（特に、紙）に画像を記録する一般的な方法になったことにはいくつかの理由がある。これらの理由の中には、プリンタノイズが低いこと、高速記録や多色記録が可能なことが含まれる。更に、これらの利点は、消費者にとって比較的低い価格で得ることができる。しかしながら、インクジェット印刷において大きな改良がなされてきたとはい、この改良に伴い、この分野において、例えば、より速いスピード、より高い解像度、フルカラー画像形成、向上した安定性などに関して消費者からの要望が増大している。新しいインクジェットインクを開発するにあたり、印刷表面又は基板と関連させてインクを

評価する際に考慮すべきいくつかの伝統的特性が存在する。そのような特性としては、表面上の画像のエッジ明瞭度及び光学濃度、基板上のインクの乾燥時間、基板への接着、インク滴の偏りのなさ、全ドットの存在、乾燥後における水及び他の溶剤に対するインクの耐性、長期保存安定性、腐食やノズルの目詰まりのない長期信頼性が挙げられる。上記の特性リストは価値のある達成目標を提供するが、上記の特性をすべて満足させるには困難が伴う。多くの場合、上記の特性のうちの1つを満足させることを目的としてインク成分を組み込むと、満足すべき他の特性が阻害される可能性がある。従って、インクジェットプリンタに使用するためのほとんどの市販のインクでは、上記の要件のすべてを満足させる上で少なくとも適切な回答が得られるように妥協が行われている。

【0005】一般的には、インクジェットインクは、染料又は顔料のいずれかをベースとするインクである。染料ベースのインクジェットインクでは、一般に、液体着色剤が使用され、この着色剤は、通常、水をベースとして媒体を特定の色に変化させる。構成上、染料ベースのインクは、通常、防水性がなく、UV光による影響をより多く受ける傾向がある。この結果、経時により色が変化したり、退色したりする。最適性能を得るために、このタイプのインクでは、用途に応じて適正な媒体を選択することが必要な場合が多く、従って、印刷用媒体の選択性が低下する。これとは逆に、顔料インクでは、典型的には、固体の着色剤を用いて着色が行われる。多くの場合、顔料ベースのインクを用いて得られる線の品質及びプロットの正確さは、染料ベースのインクを用いて得られるものよりも一般に優れている。顔料インクを用いた場合、固体粒子が基板の表面に付着する。溶液中の水を蒸発させてしまえば、粒子は一般に溶解状態には戻らないであろうことから、より防水性である。更に、顔料インクは、染料ベースのインクよりもUV耐性がかなり大きい。このことは、識別しうる退色が起こるまでの期間が長いことを意味する。顔料インクが優れた特性を呈する分野もいくつかあるが、染料には、より清浄に動作し、より良好な歩留まりを提供し、より良好な粒子サイズを呈し、更に、済過がより容易であるという傾向がある。従って、染料ベースのインクは、通常の用途においてより頻繁に使用され、より色彩的でより高い濃色をもたらす傾向がある。

【0006】インクジェットプリントを効果的にハロゲン化銀写真に匹敵できるようにするために、行わなければならない1つの重要な改良は、インクジェット用インクは、より長期間にわたり露光に対して安定な状態を保持する能力を向上させなければならないことである。現時点では、写真是、延長された露光下でかなりの長時間にわたり、即ち、蛍光灯露光下で約14～18年間にわたり、品質が保たれるであろう。これに対して、最良の

インクジェットプリンタのいくつかは、同じような条件下で約6～8年間しか持ちこたえないプリントを生成するであろう。特に、染料ベースのインクジェットインクの場合、変色の現象は、顔料ベースのインクジェットインクの典型的な場合よりも更に容易に起こる。しかしながら、先に述べたように、非常に便利に使用でき、色の識別性が良好であるという理由で、染料ベースのインクが好ましいこともある。

【0007】写真産業において、典型的な14～18年間よりもかなり長く、更には60年間まで品質が保たれるとの報告がなされている技術が開発された。このように長期間保持されるインクの安定性は、米国特許第5,242,785号の主題の一つである、非常に安定なマゼンタ染料に基づくものであった。その特許には、非常に良好な耐光堅牢性（16.5年間に相当する露光の後で染料の損失が2%）を有する多くの新しい染料及び添加剤が報告されている。しかしながら、これらの染料は長期露光下で非常に安定ではあるが、これらの染料は水溶性ではなく、又、写真媒体中に染料を固定するために必要な長鎖有機基を含んでいる。そのような構造は、水をベースとするインクジェットシステムでは使用することができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、インクが長期露光下でより安定であり、及び／又は良好な耐光堅牢性を呈するように媒体上に印刷するための水性インクジェットインクを提供することは有用であろう。このことは、これらのおよび他の重要な性質を改良する水性インクジェットインクのための染料及び／又は添加剤を提供することによって達成することができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】共有結合的に付着される少なくとも1つの水可溶化官能基を有する有効量のアゾメチニン染料を含んでなる水性インクジェットインクを開示するものであって、前記水可溶化官能基は、アゾメチニン染料に直接付着されるか、または求電子性カップリング部分を介してアゾメチニン染料に付着される。もし有機スペーサー基(spacer group)が水可溶化官能基をアゾメチニン染料又は求電子性カップリング部分から離間させるために使用されるならば、約1～10個の炭素原子を有する直鎖及び分枝鎖のアルキル連結子(linker)又はアルキルスペーサーが好ましい。好ましいアゾメチニン染料としては、ピラゾロンアゾメチニン、ピラゾロトリアゾールアゾメチニン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。このほか、有効量の染料ベースの着色剤と、様々な染料ベースの着色剤の耐光堅牢性及び安定性を改良するための本質的に水溶性のスピロインダン(spiroindane)添加剤とを含んでなる水性インクジェットインクが開示される。

【0010】

【発明の好ましい実施形態】本発明を開示及び説明する前に、本発明が本明細書中に開示されている特定の処理工程及び材料に限定されるものではないことを理解すべきである。なぜなら、そのような処理工程及び材料は、ある程度、変更を加えることができるからである。また、本明細書中で使用されている用語が特定の実施様だけについて説明することを目的として使用されていることを理解すべきである。これらの用語は、本発明を限定することを意図したものではない。なぜなら、本発明の範囲は、特許請求の範囲に記載のもの及びそれらに相当するものによってのみ限定されるべきものであるからである。

【0011】本明細書及び特許請求の範囲の記載中で使用する場合、単数形の名詞には、文脈上明らかに他の解釈が必要にならない限り、複数形の指示対象も包含される。

【0012】「水可溶化官能基」という用語は、親水性を付与する基を規定することを意味し、具体的には、スルホン酸、カルボン酸、糖、アミン、ポリエーテル、ホスフェート、ホウ酸、及びそれらの組み合わせ、又は他の類似の親水基が挙げられる。

【0013】「求電子性カップリング部分」という用語は、アゾメチニン染料の芳香環、あるいは又、アゾメチニン染料の芳香環にカップリングされる連結スペーサー基に、水可溶化官能基をカップリングすることができる結合部分を意味する。好適なカップリング部分の代表例は、アミド結合、アミン結合、スルホンアミド結合、スルホニル結合、及びエステル結合よりなる群から選択される。

【0014】「スペーサー」という用語は、水可溶化官能基をアゾメチニン染料に連結させる約1～10個の炭素原子を有する、脂肪族の直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素を包含するものと解釈される。スペーサーは、求電子性カップリング部分を介して水可溶化官能基又はアゾメチニン染料の芳香環に連結させることができる。

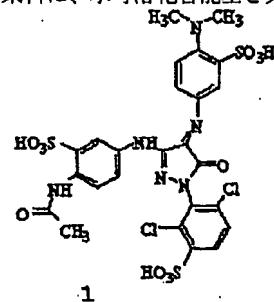
【0015】水可溶化官能基が付加された任意の構造に関して、「可溶性」という用語は、水ベースインク中ににおいて機能性となる程度にまで可溶化された任意の構造を包含する。

【0016】この点を考慮して、共有結合的に付着される少なくとも1つの水可溶化官能基を有する有効量のアゾメチニン染料を含んでなる水性インクジェットインクが開示される。水可溶化官能基は、アゾメチニン染料に直接付着させることができ、及び／又は求電子性カップリング部分を介して付着させることができる。有機スペーサーを用いてアゾメチニン染料又は求電子性カップリング部分から水可溶化官能基を離間させる場合、約1～10個の炭素原子を有する直鎖及び分枝鎖のアルキルスペーサーが好ましい。アゾメチニン染料は好ましくは約0.1～50重量%の量でインクジェットインク中に存在する

が、任意の有効量を使用することが可能である。また、アゾメチン染料は、好ましくは、ピラゾロンアゾメチソ、ピラゾロトリアゾールアゾメチソ、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0017】インクジェットインクは典型的には水をベースとしているので、染料の溶解性を改良するために、少なくとも1つの水可溶化官能基をアゾメチソ染料に付着させなければならない。好ましくは、複数個の水可溶化官能基が染料に共有結合的に付着される。水可溶化官能基は、スルホン酸、カルボン酸、糖、アミン、ポリエーテル、リン酸、ホウ酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択することができるが、染料を可溶化する機能をもつ他の基を本発明に関連させて使用することもできる。好ましい実施態様では、スルホン酸基が芳香環に直接、又は求電子性カップリング部分を介して、アゾメチソ染料に共有結合的に付着される。

【0018】二つの好ましい方法のうちの一方または両方を用いて、アゾメチソ染料に、水可溶化官能基を共有*



1

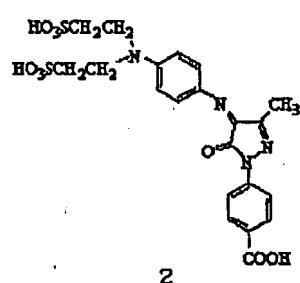
*結合的に付着させることができる。第1に、水可溶化官能基を染料上の芳香環に直接共有結合させることができる。

【0019】あるいは又、アミド、アミン、スルホニアミド、スルホニル、又はエステルなどの求電子性カップリング部分を介して、水可溶化官能基をアゾメチソ染料に付着させることができる。2つ又はより多くの水可溶化官能基をアゾメチソ染料に付着させる場合、1つの実施態様においては、少なくとも1つの水可溶化官能基を染料の芳香環に直接付着させ、そして少なくとも1つの他の水可溶化官能基を、求電子性カップリング部分を介して共有結合的に付着させることができる。

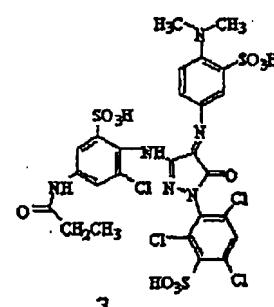
【0020】以下に示される染料1～4は、本発明に従って調製することのできるピラゾロンアゾメチソ染料の例を表している。

【0021】

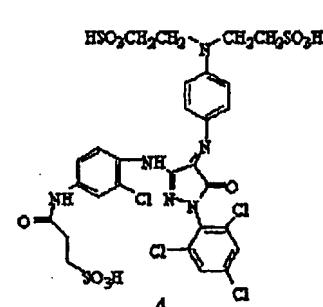
【化1】



2



3



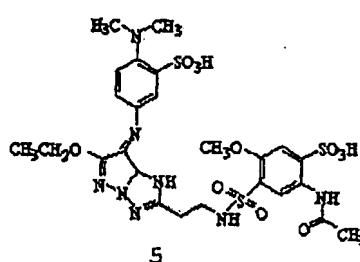
4

【0022】このほか、以下に示される染料5及び6は、本発明に従って調製することのできるピラゾロトリアゾールアゾメチソ染料の例を表している。

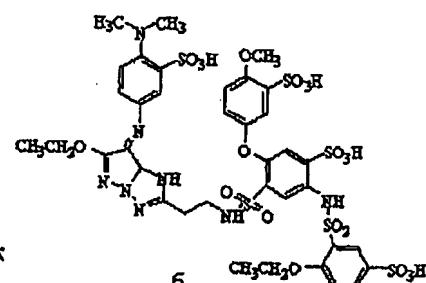
【0023】

【化2】

※



及び



6

【0024】上記のピラゾロンアゾメチン及びピラゾロトリアゾールアゾメチンの構造が機能的である構造の唯一のものというわけではない。これらの構造は、単に、機能的な構造の代表的な例を提供することを目的としたものである。例えば、記載のピラゾロトリアゾール構造、すなわち、染料5及び6はいずれもピラゾロ-[1, 2, 4]-トリアゾール構造であるが、ピラゾロ-[1, 3, 4]-トリアゾール染料構造もまた周知であり、本発明に従って水可溶化官能基を含有するように誘導体化することが可能である。このほか、カラー、耐光堅牢性、又は構造の他の重要な染料機能を提供する基が水可溶化官能基により実質的に置換されない限り、様々な水可溶化官能基を使用したり、水可溶化官能基を様々な位置に配置したりすることができる。例えば、上記の染料に関しては、カラー安定性及び耐光堅牢性に不可欠であると考えられる基を残存させた。他の基は構造の溶解性を改良するために、スルホン酸で置換された。また、いくつかの染料では、染料の耐光堅牢性に関して重要であり得るある特定の付属部分はそのまま残される。スルホン酸基（または他の水可溶化官能基）は、必ずしも、芳香環上に配置する必要はないことに留意された。これらの基はまた、アミド結合、アミノ結合、スルホンアミド結合、スルホニル結合、又はエーテル結合などの求電子性カップリング部分を介して様々な側鎖の一部として付着させることもできる。

【0025】本明細書中に開示されているアゾメチン染料に加えて、ある種の添加剤を添加することによって、多種多様な染料ベースのインク（これらに限定されるものではないが、本明細書中に開示されているアゾメチン染料を包含する）において耐光堅牢性及び安定性を強化することができる。これらの様々な添加剤は、多くの染料に対して励起一重項状態消光剤(excited singlet state quencher)として作用する特有のタイプのスピロインダン化合物をベースとする安定剤である。染料が励起状態にある場合、すなわち、電子がより高いエネルギーレベルにある場合、染料の劣化が起こる可能性がある。従って、本明細書中に開示されているスピロインダン添加剤を使用することによって、様々な染料の励起状態を、それらが劣化する実質的な機会を有する前に失活させることができる。そのような作用は、添加剤の混合された染料の安定性および耐光堅牢性を拡大すると考えられる。本開示以前に於いて、そのようなスピロインダン化合物は、本質的に水不溶性であり、従って、水性インクジェットインクに使用するのに有用ではなかった。例えば、インクジェットインク中で効果的に使用するのに十分な水溶性をもたないテトラヒドロキシスピロインダンが現在市販されている。

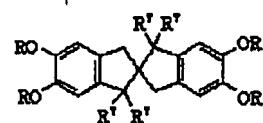
【0026】現在知られているテトラヒドロキシスピロインダンと同じような性質を有する水性インクジェットインク向けのスピロインダン添加剤を調製することは有

用であろう。そのような添加剤は、適切な水可溶化官能基で芳香環を直接官能化するか、または好ましくは、約1～10個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状のスペーサーを介して芳香環を水可溶化官能基で官能化して、テトラヒドロキシスピロインダンを改質することによって、調製することができる。より好ましくは、化合物の消光剤特性を実質的に保持すべく、3～10個の炭素原子を使用することができる。効果的なスペーサーの1つは、直鎖状プロピル基である。

【0027】特に、本発明のスピロインダン添加剤は、以下の式7として規定することができる。

【0028】

【化3】



式 7

20 【0029】式中、Rは、それぞれ独立して、Hであるか、又は水可溶化官能基を含有することができる。但し、少なくとも1つのR基は、水可溶化官能基を含有するものとする。水可溶化官能基は、芳香環に共有結合的に付着させるか、又はスペーサーを介して付着させることができる。しかしながら、1つだけは必要であるとはいえ、2～4個のR基が水可溶化官能基を含有する方が好ましい。このほか、R'は、独立して、H、及び約1～5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基からなる群より選択することができる。

30 【0030】スペーサーを介して水可溶化官能基を付着させる場合、約1～10個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状の炭素鎖が機能性であるが、3～10個の炭素原子が好ましい。特に、R基がスペーサー／水可溶化官能基の組み合わせである場合、式7のR基は、独立して、 $-R^2SO_3H$ 、 $-R^2COOH$ 、 $-R^2N(C_3H_8)_3^+$ 、及び $R^2(C_2H_4O)_nCH_2CH_2OR^3$ 〔式中、R²は、1又は2個の炭素原子であってよいが、好ましくは、3～10個の炭素を有する直鎖状もしくは分枝状の炭素鎖である。〕からなる群より選択されることが好ましい。しかしながら、先に述べたように、特に可溶化基としてスルホン酸を使用する場合、直鎖状の3炭素鎖（プロピル）が最も好ましい。記載のポリエチレンオキシド構造の場合、nは、1～10であってよく、R³は、H、C₁H₃、又はC₂H₅であってよい。水可溶化官能基はまた、改良された溶解性を提供する任意の他の水可溶化官能基であってもよい。例えば、糖類、ポリオール類、及びビリジニウム類、例えば、N-メチルビリジニウムなどを含む基は、機能的であり得る。

40 50 【0031】これらのスピロインダン化合物を水性染料

ベースのインクに組み込む場合、有効量の染料ベースの着色剤と有効量の本質的に水溶性のスピロインダン添加剤とから構成することができる。しかしながら、約1～20重量%、好ましくは約1～10重量%のスピロインダン添加剤が好ましいと考えられる。また、安定性及び耐光堅牢性は多くのタイプの染料ベースのインクにおいて改良することができるが、本発明のアゾメチニン染料の安定性および耐光堅牢性は、本明細書中に開示されているスピロインダン添加剤により更に改良することができる。

【0032】

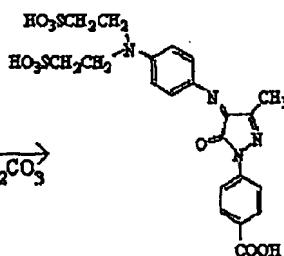
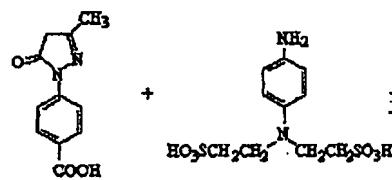
【実施例】以下の実施例により、本発明のインクジェット

*ト用インク組成物を調製するための種々の処方を示し、更に、本明細書中に開示されているスピロインダン添加剤の添加の有効性を示すデータを提供する。以下の実施例は、本発明を限定するものとみなすべきものではなく、本実験データに基づいて最良の既知インクジェットインク処方をいかに作製するかを単に教示しているにすぎない。

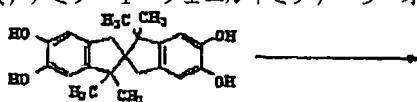
【0033】(実施例1) 本発明のピラゾロンアゾメチニン染料を以下に示すようにして合成した。

10 【0034】

【化4】



【0035】上記の式において、4-(3-メチル-5-オキソ-2-ピラゾリン-1-イル) 安息香酸 (1m mol) と、N, N-ジエチルスルホン酸-1、4-フェニレンジアミン (0.25g) と、メタノール (10mL) と、炭酸ナトリウム水溶液 (5%; 20mL)との攪拌された混合物に、0.6g の過硫酸カリウムを添加することにより、ピラゾロンアゾメチニン染料 [4-(3-メチル-4-(4-(N, N-ジエチルスルホン酸)アミノ-1-フェニルイミノ)-5-オキソ-2-ピラゾリン-1-イル] 安息香酸を調製した。



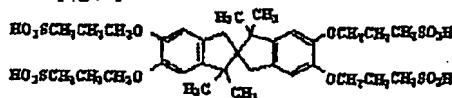
【0038】ジメチルスルホキシド (500mL) 中に、NaH [5.88g (鉱油を分散媒とする60%分散液)、4当量] を加えた攪拌懸濁液に、アルゴン下で固体添加用漏斗を介して 3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロビスインダン-5, 5', 6, 6' - テトラオール [10.40g (96%)、29.4mmol] を少量ずつ添加した。添加終了後、混合物を室温で20時間攪拌し、そしてプロモプロパンスルホネート [40g (97%)、6当量] を少しずつ添加した。次いで、反応混合物を50°Cまで加温し、反応が終了するまで攪拌した (約16時間)。次に、反応混合物を室温まで冷却し、激しく攪拌しながら 4.5L のエチルアセテートを添加した。懸濁液を沪過し、沪過ケークを空気乾燥させた。回収した固体をベンゼン (400mL) に溶解し、15%塩酸水溶液 (200mL) を添加することにより二相混合物を形成した。この混合物を加熱して還流させ、蒸留により水を除去した。次に、ベン

★キソ-2-ピラゾリン-1-イル) 安息香酸を調製した。混合物を約40分間攪拌し、次いで、追加の水 (70mL) を添加した。ピラゾロンアゾメチニン染料を沪過により回収し、乾燥させ、そしてメタノールまたはエタノールを用いて再結晶させた。

【0036】(実施例2) 本発明のスピロインダン添加剤を以下に説明及び図示されているように合成した。

【0037】

【化5】



★ゼン上澄み液を析出した固体からデカントし、この析出固体を熱ジメチルスルホキシド (350mL, 55°C) に溶解し、沪過してエチルアセテート (3.5L) に加えた。沪液は沈澱を生成し、これを沪別し、回収した固体をエチルアセテート (100mL) で洗浄した。回収固体を次にエタノール (1L) で摩碎し、沪過し、そしてジエチルエーテル (500mL) で洗浄した。沪過ケークを減圧下で乾燥させることにより、22.80g (94%) の生成物を得た。

【0039】(実施例3) AR81 [カラーインデックス名 Acid Red 81、Bayerから入手可能、3-(N-メチルアミノ)-6-(4-スルホン酸-1-アミノベンゼン)-2H, 7H-ベンズ[d,e]アントラセン-2, 7-ジオンのナトリウム塩]として知られる、マゼンタ染料調合物の2つのサンプルについて、紙に適用した後の染料の損失に関する試験を行った。2つのサンプルのうちの一方には、5重量%の水溶性スピ

11

ロインダン添加剤が存在していたが、他方のサンプルには、添加剤が存在していなかった。各サンプルを2つのタイプの印刷媒体、すなわち、HP Premium Plus GlossyおよびMitsubishi 170に印刷した。全部で4つのインクサンプル／印刷媒体の組み合わせに対して、6年間の通常の露光に匹敵する60Kluxの白色蛍光ランプに曝した（12日間で450Kluxが通常の室内露光であると仮定した）。染料の充填率を3% (w/w) 及び添加剤の充填率を5% (w/w) にした。インクビヒクルは、（重量基準で）*10

* 8%の1, 5-ペンタンジオール、6. 5%の2-ヒドリジノン、7. 5%のトリメチロールプロパン、1. 5%のTERGITOL（商標）15-S-7、0. 5%のTERGITOL™ 15-S-5、0. 2%のFC-00、及び0. 4%のDOWFAX（商標）8390から構成された。初期光学濃度0. 5を有するカラーパッチで20%の染料損失を生じるまで各サンプルを継続的に蛍光灯の光に露光した。以下の表1に結果を示す。

【0040】

【表1】

表1

紙	染料のみ 20%染料損失までの年数	染料+添加剤 20%染料損失までの年数
HP Premium Plus Glossy	2. 1	2. 5
Mitsubishi 170	3. 5	4. 5

【0041】表1のデータから分かるように、スピロインダン添加剤は2つのそれぞれに紙に印刷されたマゼンタ染料に対してプラスの効果を示す。このタイプの添加剤が試験したインクに対してプラスの効果を示したという事実は重要である。なぜなら、一般に、多くの添加剤は、インクジェットインクの性質を改良するような働きをしないからである。これは、恐らく、添加剤と染料は一旦媒体に印刷されると、近接して残存しないためであると思われる。従って、これらのスピロインダン添加剤は、インクジェットインク配合物に有用なだけでなく、これらの添加剤をある印刷媒体のインク受容層に直接組み入れる場合にも良好な結果を得ることができる。

【0042】特定の好ましい実施態様を参考しながら本発明について説明してきたが、当業者には、本発明の趣旨から逸脱することなく種々の修正、変更、省略、及び置換を行なうことは理解されるであろう。従って、本発明は、特許請求の範囲によってのみ限定されるものとする。

【0043】

【発明の効果】以上、本発明によれば、インクが長期露光下でより安定であり、且つ／又は良好な耐光堅牢性を呈するよう媒体に印刷するための水性インクジェットインクが提供される。さらには、水性インクジェットインクの重要な性質を改良する染料及び／又は添加剤が提供される。

【0044】以下に本発明の好ましい実施の態様を要約して示す。

1. 共有結合的に付着される少なくとも1つの水可溶化官能基を有する有効量のアゾメチニン染料を含んでなる水性インクジェットインクであって、前記水可溶化官能基は、前記アゾメチニン染料に直接共有結合的に付着されるか、または求電子性カップリング部分を介して共有結合的に付着されている、水性インクジェットインク。
2. 前記アゾメチニン染料が、約0. 1～10重量%の※50

*量で存在し、且つピラゾロンアゾメチニン染料、ピラゾロトリアゾールアゾメチニン染料、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、上記1に記載の水性インクジェットインク。

3. 前記水可溶化官能基が、スルホン酸、カルボン酸、糖、第四級アミン、ポリエーテル、リン酸、ホウ酸、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、上記1又は2に記載の水性インクジェットインク。
4. 前記水可溶化官能基が、前記アゾメチニン染料に直接付着される、上記1又は2に記載の水性インクジェットインク。

5. 前記水可溶化官能基が、アミド、アミン、スルホニアミド、スルホニル及びエステルからなる群より選択される求電子性カップリング部分を介して前記アゾメチニン染料に共有結合的に付着される、上記1又は2に記載の水性インクジェットインク。

6. 前記水可溶化官能基が、約1～10個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状の炭素鎖によって芳香環又は求電子性カップリング部分に共有結合的に付着される、上記1又は2に記載の水性インクジェットインク。
7. 前記水可溶化官能基がスルホン酸である、上記3に記載の水性インクジェットインク。

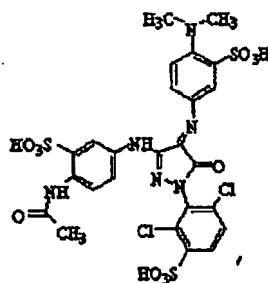
8. 少なくとも2つの水可溶化官能基が共有結合的に前記アゾメチニン染料に付着される、上記1に記載の水性インクジェットインク。

9. 前記水可溶化官能基が、共有結合的に前記染料の芳香環に直接付着される、上記1に記載の水性インクジェットインク。

10. 複数の水可溶化官能基を有する上記1に記載の水性インクジェットインクにおいて、少なくとも1つの水可溶化官能基が共有結合的に芳香環に直接付着され、且つ少なくとも1つの追加の水可溶化官能基が共有結合的に求電子性カップリング部分を介して付着される、上記1に記載の水性インクジェットインク。

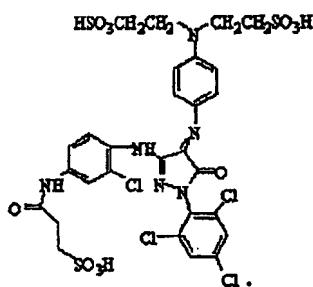
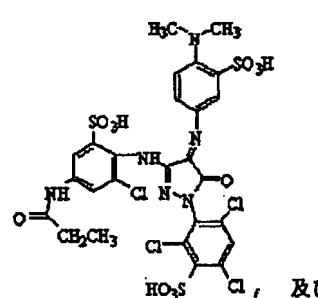
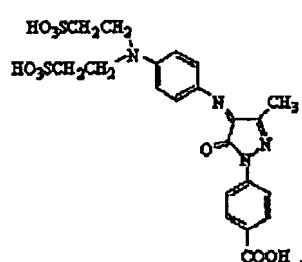
13

11. 前記ピラゾロンアゾメチジン染料が:



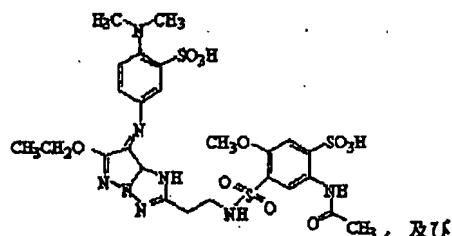
14

* * 【化7】



からなる群より選択される、上記2に記載の水性インク
ジェットインク。

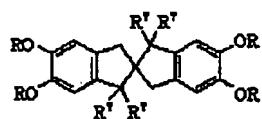
12. 前記ピラゾロトリアゾールアゾメチジン染料が、
ピラゾロ-[1, 2, 4]-トリアゾール染料、ピラゾ
ロ-[1, 3, 4]-トリアゾール染料及びそれらの組※



からなる群より選択される、上記2に記載の水性インク
ジェットインク。

14. a) 有効量の染料ベースの着色剤と、
b) 該染料ベースの着色剤の耐光堅牢性及び安定性を改
良するための約1～20重量%の本質的に水溶性のスピ
ロインダン添加剤と、を含んでなる水性インクジェット
インク。

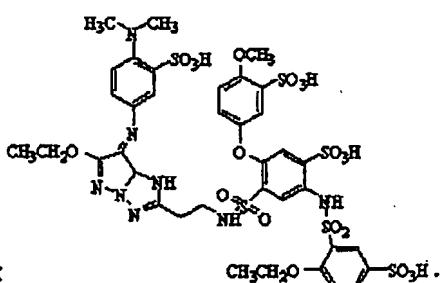
15. 前記スピロインダン添加剤が、下記の構造：
【化6】



〔式中、Rは、独立して、H及び水可溶化官能基を含有
する成分からなる群より選択され、少なくとも1つのR★50

※み合わせからなる群より選択される、上記2に記載の水
性インクジェットインク。

13. 前記ピラゾロトリアゾールアゾメチジン染料が：
【化8】



★基は、水可溶化官能基を含有し、R'は、H及び約1～
5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝鎖のアルキル
基からなる群より選択される。〕により規定される、上
記14に記載の水性インクジェットインク。

16. 2～4個の前記R基が、独立して、 $-R^2SO_3H$ 、 $-R^2COOH$ 、 $-R^2N(CH_3)_3^+$ 、 $R^2(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OR^3$ 〔式中、R²は、2～10個
の炭素を有する直鎖状もしくは分枝状の炭素鎖であり、
nは、1～10であり、R³は、H、CH₃、及びCH₂CH₃からなる群より選択される。〕からなる群より選
択される、上記15に記載の水性インクジェットイン
ク。

17. 2～4個つの前記R基が、独立して、糖、ポリ
オール及びピリジニウムからなる群より選択される、上
記15に記載の水性インクジェットインク。

(9)

特開2002-146257

15

16

18. R^2 がプロピル基である、上記16に記載の水性インクジェットインク。

20. 前記スピロインダン添加剤が、約1から20重量%の量で存在する、上記14に記載の水性インクジェットインク。

19. 前記水可溶化官能基がスルホン酸である、上記18に記載の水性インクジェットインク。

フロントページの続き

(72)発明者 ジェイムス・デイビッド・ホワイト
アメリカ合衆国オレゴン州97370, フィロ
マス, ウッデド・ノルス・ドライブ・2067

(72)発明者 クリストファー・リンカーン
アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバ
リス, ノースウエスト・トゥエンティサー
ド・ストリート・1250, アパートメント:

22

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H086 BA53 BA56
4J039 BC05 BC06 BC12 BC16 BC19
BC32 BC33 BC36 BC44 BC51
BC54 BE06 BE24 CA03 EA35
EA44 GA24